
TWEE STAPPEN IN DE GESCHIEDENIS VAN DE ELEKTROCHEMIE

In de geschiedenis van de elektrochemie kunnen een vijftal stappen worden onderscheiden. De eerste stap is de ontdekking van de elektrische batterij die de ontwikkeling in gang zette en waarvan de werking overigens zelf op elektrochemische principes berust (A. Volta). De tweede stap is de ontdekking van de elektrische ontleding van water. Hierdoor werd het onderzoek naar het effect van elektrische stroom op andere stoffen aangemoedigd. Dit onderzoek was zeer succesvol zoals o.m. blijkt uit de ontdekking van verschillende elementen. De elektrolyse van water zette tevens theorieën in gang over de elektrische structuur van de materie en over de aard van het elektrolyseproces (W. Nicholson, T. Grotthus, H. Davy, J. Berzelius, e.a.). De derde stap was de kwantitatieve beschrijving van het elektrolyseproces met de door Faraday ontdekte wetten. De vierde stap verklaart het elektrolyseproces in termen van de ontlading van positieve en negatieve ionen in een waterige oplossing (S. Arrhenius). De vijfde stap tenslotte geeft een verklaring voor het potentiaalverschil tussen elektroden in een oplossing. Hiermee wordt de cirkel gesloten in die zin dat het "geheim" van de voltazuil zelf wordt ontraadseld (W. Nernst). In deze bijdrage worden enkel de eerste twee stappen kort besproken.

De voltazuil; een revolutionaire ontdekking

Voor 1800 ontbraken de middelen om continu de relatief grote hoeveelheden elektriciteit op te wekken die voor elektrische ontleding van stoffen nodig zijn. Er was toen maar één manier bekend om elektriciteit te produceren, nl. door wrijving van een elektricum, zoals bijvoorbeeld glas. Deze elektriciteit kon worden opgeslagen in één of meer Leidse flessen. Bij hun ontlading veroorzaakten deze een flinke schok die al vroeg in 18de eeuw in de geneeskunde werd toegepast. De stroom die hierbij ontstond duurde echter te kort en was te zwak om waarneembare hoeveelheden van een stof te ontleden. Het chemisch effect van elektriciteit was wel al bekend. In 1781 schreef J. Priestley aan H. Cavendish dat door het sturen van elektrische vonken doorheen een mengsel van gewone en ontvlambare lucht (later: waterstofgas) water werd gevormd. Een toevallige ontdekking zou de aanzet worden tot de ontwikkeling van een stroombron die continu een relatief krachtige stroom kon leveren. Hiermee ontstond een nieuwe onderzoeksmethode die de chemie, zowel op theoretisch als op praktisch vlak, enorm verrijkte.

Animale elektriciteit ?

In 1786 legde Luigi Galvani (1737-1798), professor in de verloskunde en in de anatomie aan de universiteit van Bologna, een opengesneden kikker op een tafel die met een metalen blad was bedekt. Op die tafel stond ook de elektriseermachine die Galvani gebruikte om de fysiologische uitwerking van elektrische schokken te bestuderen. Toen één van zijn assistenten met een scalpel de achterpootzenuw van de het dier aanraakte, zagen ze een heftige samentrekking van de poot. Galvani dacht eerst dat de elektriseermachine hiermee iets te maken had. Dat bracht hem op het idee om na te gaan of zulke samentrekking ook door atmosferische elektriciteit kon worden veroorzaakt. Verschillende preparaten met een koperen haak in hun achterpoot worden door hem, tijdens een onweer, aan het ijzeren hekken van zijn tuin gehangen. Hij stelt een contractie vast telkens haak en poot met het hekken in aanraking komen. Dit lukt ook als er geen onweer is en bij soortgelijke experimenten binnenshuis, ver van alle elektriseermachines. Het is duidelijk, aldus Galvani, dat er samentrekking optreedt telkens wanneer spier en zenuw met elkaar verbonden worden via een brug die uit twee verschillende metalen bestaat. Aan het, zoals later zou blijken, cruciale feit dat wel degelijk twee verschillende metalen nodig zijn besteedt hij verder weinig aandacht. Hij merkt alleen op dat het met een brug uit één enkel metaal niet, of in elk geval niet zo goed, gaat. Galvani dacht dat de enige functie van de metaalbrug erin bestond contact te verzekeren tussen spier en zenuw. Hierdoor zou het zgn. nerveo-elektrisch fluïdum, dat in de spier zat opgestapeld, afvloeien met samentrekking voor gevolg. Dit fluïdum is, aldus Galvani, een bijzondere soort elektriciteit. Het is animale of dierlijke elektriciteit die typisch is voor levende organismen, zoals aangetoond wordt door

de elektrische schokken die sidderrog en sidderaal kunnen veroorzaken. Galvani wist blijkbaar niet dat Cavendish jaren tevoren al had aangetoond dat er tussen door wrijving opgewekte elektriciteit en de elektriciteit van de sidderrog geen enkel waarneembaar verschil bestaat.

Galvani publiceert zijn resultaten in 1791. Op de fysici maken ze aanvankelijk weinig indruk. Alessandro Volta (1745-1827), hoogleraar in de fysica aan de universiteit van Padua en een erkende autoriteit op het gebied van elektrische verschijnselen, noemt ze smalend ongeloofwaardig en miraculeus. Hij voegt hier nog aan toe dat dokters die niets van fysica afweten zich beter met andere dingen zouden bezig houden. Zijn collega's van de medische faculteit dringen echter zo lang aan dat hij tenslotte toch besluit de experimenten van Galvani te hernemen. De eerste positieve resultaten verkrijgt hij op 1 april 1792. Het fenomeen bestaat dus echt! Volta's interesse is gewekt. Hij begint met een systematisch onderzoek met de bedoeling de hypothese van de animale elektriciteit de grond in te boren. Een eerste reeks proeven leert hem dat een geprepareerde kikkerpoot nog reageert op wrijvingselektricitet van een elektriseermachine als de gewone meettoestellen al lang verstek hebben laten gaan. Bijgevolg, besluit Volta, is de kikkerpoot geen producent van elektriciteit zoals Galvani dacht. Hij is enkel een zeer gevoelige elektroscop, de beste die tot nog toe gekend is. In het experiment van Galvani wordt, aldus nog altijd Volta, de samentrekking van de spieren niet veroorzaakt doordat zij ontladen wordt en zo haar animale elektriciteit verliest. De contractie treedt immers ook op als de uiteinden van de tweemetaalbrug beide met de spier verbonden worden. Trouwens, indien het om een ontlading zou gaan, dan zou ook een brug uit één metaal voldoende

moeten zijn. Volta kan echter aantonen dat bij levende kikkers alleen dan contracties optreden als bijvoorbeeld rug en achterpoot met een uit twee metalen bestaand circuit worden verbonden. Dat dit voor opengesneden, dode, kikkers niet altijd zo is schrijft hij toe aan een verschillende samenstelling van het weefselvocht rond de uiteinden van de metaaldraden.

Begin 1793 was het voor Volta duidelijk dat het bimetallische circuit de stroom levert die de zenuw stimuleert en waardoor de spier vervolgens samentrekt. "Van de animale elektriciteit blijft niets meer over" schrijft hij triomfantelijk in een open brief aan Giovanni Aldini, fysicaprof te Bologna en een neef van Galvani.

La pila

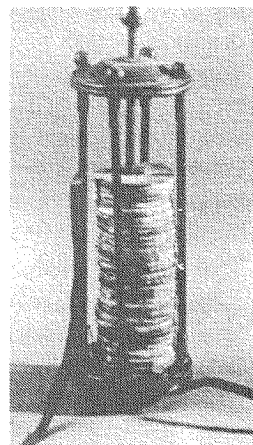
Volta's verder onderzoek wordt geleid door de werkhypothese dat elke combinatie van verschillende geleiders een elektrische stroom opwekt. Deze geleiders, Volta noemt ze *elettromotori*, kunnen vast zijn (*elettromotori* van de eerste soort) of vloeibaar (*elettromotori* van de tweede soort). Hij voert een groot aantal experimenten uit om te bepalen welke combinatie van *elettromotori* de grootste *forza elettromotritché* (elektromotorische kracht) heeft, welke zijn "kikkerbil-elektroscoop" het meest doet uitwijken. Hij stelt vast dat de beste resultaten verkregen worden met het circuit kikker-zilver-zink-kikker. Hierin vervult de kikker zowel de rol van meetinstrument als van geleider van de tweede soort. Doordat Volta niet over een ander, even gevoelig meetinstrument beschikte, kon hij echter niet aantonen dat de kikker geen essentiële rol in de stroomopwekking vervult (en dus in principe door een andere geleider zou kunnen vervangen worden). Dat was daarom zo vervelend omdat zijn bewering dat dierlijke en

wrijvingselectriciteit in wezen hetzelfde zijn, nu geheel berustte op proeven waarbij stukken van dieren onontbeerlijk waren. De aanhangers van Galvani lieten overigens niet na hierop bij herhaling te wijzen.

Het probleem laat Volta niet los. In 1797 ontwerpt hij een uiterst gevoelige elektroscoop waarmee hij het bestaan van contactelectriciteit tussen een zilveren en een zinken schijf kan aantonen. Volgens tracht hij een groter effect te verkrijgen door veel schijven op elkaar te stapelen. Zonder succes. Dan komt hij op het schitterende idee tussen elke twee metalen schijven een geleider van de tweede soort aan te brengen. Dit blijkt te werken. In 1800 schrijft hij in een opgetogen brief aan Sir Joseph Banks, de voorzitter van de Royal Society:

"Ik heb een wonderlijk toestel uitgevonden. Het bestaat uit een zuil van 30, 40 of 60 paren van telkens een zilveren en dan een zinken schijf. Tussen elk paar bevindt zich een laagje vloeipapier dat in zout water gedrenkt werd. (...) Dat is alles wat nodig is voor mijn nieuw instrument dat een beetje gelijkt op een Leidse fles, in zoverre dat het ook een schok kan veroorzaken. Het grote verschil is echter dat de Leidse fles bij aanraking dadelijk ontladen wordt, terwijl mijn toestel continu stroom lijkt te produceren. Dat lijkt paradoxaal en het is misschien onverklaarbaar. Het is niettemin echt waar en het kan bij wijze van spreken met de handen worden aangeraakt."

Volta had de batterij ontdekt; *la pila* (= stapel) zoals ze in zijn moedertaal nog altijd wordt genoemd (zie foto en schets). Hij werd er heel beroemd door. Napoleon verhief hem tot graaf en stelde



Voltazuil

de Voltaprijs in, een soort Nobelprijs van die tijd. Ook Napoleons vijand, de keizer van Oostenrijk, overlaadde hem met talrijke eerbewijzen.

Spoedig werd overal geëxperimenteerd met voltazuilen die soms meer dan duizend schijven telden en meer dan drie meter hoog waren. In de fysica leidden deze experimenten tot de moderne elektriciteitsleer waarvan de toepassingen de samenleving zo ingrijpend veranderd hebben. In de scheikunde openen zij een nieuw onderzoeksdomein, de elektrochemie.

Korte geschiedenis van de elektrolyse van water

Nicholson en Carlisle

De eerste chemische resultaten met de voltazuil werden nog in 1800 verkregen toen Anthony Carlisle en William Nicholson de elektrische ontleding van water vaststelden¹. Dat ging zo. Banks had Carlisle, die lid was van de Royal Society, de brief van Volta laten lezen. Carlisle wou zijn vriend Nicholson, die een wetenschappelijk tijdschrift uitgaf, een journalistieke primeur bezorgen en stelde hem direct op de hoogte. Geïntrigeerd begint Nicholson zelf te experimenteren met een zilver-zinkbatterij. Om een goed contact te verzekeren tussen de bovenste zilveren schijf en de ijzerdraad die met het meettoestel verbonden is, brengt hij er een druppel zoutwater op aan. "Tot mijn verbazing" zo schrijft Nicholson later in zijn eigen tijdschrift "stelde ik de ontwikkeling van een gas vast dat, alhoewel het in zeer kleine hoeveelheden vrijkwam, aan zijn geur (!) toch onmiddellijk als waterstofgas te

herkennen was". Nicholson was een overtuigd aanhanger van de theorie van Lavoisier volgens dewelke water uit de elementen waterstof en zuurstof is samengesteld. Daarom twijfelde hij er geen ogenblik aan dat het waterstofgas afkomstig moest zijn van water dat door de elektrische stroom ontleed werd. Bijgevolg, zo redeneert hij verder, moet er ook zuurstofgas gevormd worden. Hij roept Carlisle ter hulp om deze hypothese te bevestigen. Ze verbinden beide uiterste schijven van een batterij, bestaande uit 36 zilveren muntstukken van een halve kroon en evenveel zinkschijven, via koperdraden met een waterkolommetje van ongeveer vijf centimeter hoog. En inderdaad: "Onmiddellijk ontstond er een stroom kleine belletjes en wel steeds vanuit de plaats waar de draad, die met het zilver verbonden was, in het water stak. De punt van de andere draad werd zwart door oxidatie van het koper".

Theodor Grotthus

Voor Nicholson en Carlisle was de elektrische ontbinding van water nu duidelijk een feit. "Er blijft echter nog te verklaren" zo vervolgen ze in het vierde nummer van *Nicholson's Journal* van 1800 "hoe het mogelijk is dat waterstof- en zuurstofgas op zo grote afstand van elkaar kunnen ontstaan". Hiermee wezen ze op een fundamenteel probleem dat drie generaties fysici en chemici hoofdpijn zou bezorgen. Waarschijnlijk was de Duitse baron Theodor Grotthus (1785-1822) de eerste die met een verklaring voor de dag kwam. Dat was in 1806. Grotthus vergelijkt de voltazuil met een elektrische magneet. De positieve pool trekt de zuurstofzijde van de watermolecule aan en stoot de waterstofzijde af; de negatieve pool oefent tegengestelde krachten uit. Hierdoor wordt elke watermolecule tussen beide polen op een bepaalde wijze georiënteerd. Bij stroom-

¹ De ontleding van water in H_2 en O_2 was al eerder ontdekt door Van Murum. Hij maakte door vonkdoorslag in een H_2/O_2 mengsel opnieuw water.

doorgang geeft de molecule die zich het dichtst bij de positieve pool bevindt, haar zuurstof aan deze pool af. Deze zuurstof ontsnapt als zuurstofgas. De waterstof die achter blijft zet een ketting-reactie in gang: zij onttrekt zuurstof aan een naburige watermolecule, waterstof komt vrij, vormt water met deze zuurstof van een andere watermolecule waarbij opnieuw waterstof vrijkomt. Dit gaat zo verder tot we bij de negatieve pool belanden: de waterstof die hier ontstaat verbindt zich met de negatieve elektriciteit van deze pool en verlaat de vloeistof als waterstofgas. (Het spreekt vanzelf dat we dit proces ook bij de negatieve pool kunnen laten beginnen). Deze opeenvolging van ontleding en recombina-tie gaat verder tot al het water ontleed is.

De theorie van Grotthus bleef lange tijd de enige waarover men beschikte. Ze werd weliswaar herhaaldelijk onder vuur genomen, maar haar definitieve ver-vanging gebeurde pas in 1887 toen de Zweed Svante Arrhenius zijn beroemde werk over de dissociatie van in water oplosbare zouten publiceerde.

Humphry Davy

In november 1806, het jaar waarin Grotthus' verklaring in de *Annales de Chimie et de Physique* verscheen, deed Humphry Davy (1778-1829) de resul-taten van zijn onderzoek met de zuil van Volta mee in een lezing voor de Royal Society te Londen. Davy was als che-misch onderzoeker en voordrachtgever verbonden aan het Royal Institution te London. Zijn eerste belangrijk onder-zoek betrof de werking van de elektri-sche stroom op water. Kort na het experi-ment van Nicholson en Carlisle was men op het idee gekomen de plus- en de minpool te dompelen in twee verschil-lende bekertjes die onderling door een vochtige asbestwiek verbonden waren.

Hierdoor konden de veranderingen die rond elke pool in het water optraden gemakkelijker apart onderzocht worden. Er werd vastgesteld dat aan de positieve pool naast zuurstofgas ook een zuur wordt gevormd. Aan de negatieve pool ontstaan waterstofgas en een basisch reagerende stof. Vermits deze ver-schijnselen ook optraden met gedestil-leerd water begonnen sommigen ernstig te twifelen aan de interpretatie die Ni-cholson en Carlisle aan hun experimen-ten hadden gegeven. Misschien, zo dachten ze, gebeurde er helemaal geen ontbinding van water, maar waren de positieve en de negatieve elektriciteit échte chemische reagentia die zich met water tot de waargenomen producten verbonden.

Dergelijke verklaring paste echter ge-heel niet in het denkpatroon van de nieuwe chemie die met Lavoisier was ontstaan en waarin Davy vast geloofde. Zijn aanpak van het "waterprobleem" draagt duidelijk de stempel van deze nieuwe chemie. Eerst identificeert hij het zuur en de base als salpeterzuur en so-da (natriumcarbonaat). Hij kende de juiste samenstelling van deze stoffen weliswaar niet, maar hij weet er toch genoeg van af om in te zien dat hun vorming uit water alleen in tegenspraak is met de wet van behoud van element en bijgevolg moet worden uitgesloten. Uitgaande van de vaststelling dat de glazen beker aan de minpool sterk wordt aangetast, oppert hij de hypothese dat soda ontstaat door inwerking van de elektrische stroom op een in water opge-lost bestanddeel van het glas. Als dan blijkt dat met een beker uit goud ook soda gevormd wordt, is hij helemaal niet van zijn stuk gebracht. Volgens Davy betekent dit gewoon dat het gedestil-leerd water dat hij gebruikt had opgelost glas van de destilleerkolf bevatte. Dat blijkt inderdaad zo te zijn en als hij water gebruikt dat in zilveren apparatuur ge-distilleerd werd, ontstaat er aan de

minpool alleen waterstofgas. Het probleem van de herkomst van de base is hiermee opgelost. De produktie van zuur gaat echter verder, ondanks de zopas vermelde voorzorgen. Zij kan bijgevolg niet worden toegeschreven aan onzuiverheden in het water. Davy wist dat salpeterzuur stikstof en zuurstof bevat en dat brengt hem ertoe te veronderstellen dat het ontstaat door reactie tussen de luchtstikstof en het zuurstofgas dat aan de pluspool vrijkomt. Om deze nieuwe hypothese te toetsen voert hij het experiment uit in gouden vaten en onder een atmosfeer van waterstofgas. Onder deze omstandigheden stopt ook de produktie van salpeterzuur. Het is bijgevolg duidelijk" zo besluit Davy "dat chemisch zuiver water door elektriciteit in gasvormige materie wordt ontleed".

Nadat hij dit meesterwerkje van experimenteerkunst en analytisch denken volbracht heeft, onderwerpt Davy in 1806 nog een hele reeks andere stoffen aan de ontledende werking van de voltazuil. Telkens blijkt dat stoffen, die met elkaar een verbinding gevormd hebben, door de elektrische stroom aan een verschillende pool terug vrijgesteld worden. Vaak vertonen ze dan een verhoogd reactievermogen of chemische affiniteit. Volgens Davy betekent dit dat de ontbindingsprodukten, op het ogenblik dat ze de verbinding verlaten, tegengesteld geëlektrificeerd zijn én dat een wijziging in hun natuurlijke elektrische toestand oorzaak is van hun veranderd chemisch gedrag. "Het is nog te vroeg" vervolgt hij "voor een verklaring van de oorzaak van de elektrische toestand van een stof of van de reden waarom substanties, nadat ze met elkaar gereageerd hebben, tegengesteld geëlektrificeerd zijn. Het lijkt

mij echter niet onwaarschijnlijk dat elektriciteit een essentieel kenmerk is van alle materie en de oorzaak van chemische affiniteit". Hij besluit: "Als we aannemen dat elke verbinding het gevolg is van een streven naar evenwicht tussen de natuurlijke elektrische energieën van de componenten, dan zou de hoeveelheid en de intensiteit van de kunstmatige elektriciteit, die een voltazuil moet leveren om dit evenwicht te verbreken, wel eens een maat voor de chemische affiniteit kunnen zijn". Deze vermoedens zullen zowel Berzelius als, nog later, in het bijzonder Faraday inspireren. Davy wees als eerste nog aarzelend een richting aan die, naarmate de eeuw vorderde, leidde tot een scherper inzicht in de nauwe relatie tussen chemie en elektriciteit (elektrische ladingen).

Wellicht is dat zijn grootste verdienste.

Davy's lezing werd enthousiast onthaald. In 1807 kent het *Institut de France* hem er de Voltaprijs voor toe. Engeland en Frankrijk waren toen nochtans met elkaar in oorlog en daarom vonden sommigen van zijn landgenoten dat hij die prijs niet had mogen aannemen. Maar Davy antwoordde: "De twee landen mogen dan al met elkaar in oorlog zijn, de wetenschappers zijn het niet. Dat zou inderdaad de ergste burgeroorlog zijn die men zich kan indenken. We zouden eerder, door bemiddeling van de beoefenaren van de wetenschap, de nationale vijandigheid moeten milderen".

Davy was één van de belangrijkste chemici uit het eerste kwart van de 19de eeuw. Het volgende artikel plaatst zijn zijn bijdrage tot de ontwikkeling van de chemie in een wat breder perspectief.

Gaston Moens
Dienst voor onderwijsontwikkeling
(VUB)